

49950 DE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 17 MAY 2000	
WIPO	PCT

10-049728
EP00/03468

Bescheinigung

4

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von wäßrig-alkalischen
Lösungen reduzierter indigoider Farbstoffe"

am 29. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 09 B 7/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 7. Dezember 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Waasmaier

Aktenzeichen: 199 19 746.6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 5 bis 60 gew.-%igen wäßrig-
5 alkalischen Lösungen reduzierter indigoider Farbstoffe,
dadurch gekennzeichnet, daß man den indigoiden Farbstoff
elektrochemisch in Gegenwart eines Mediators reduziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
10 als Mediator ein Eisen(II/III)komplexsalz einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
man, bezogen auf einen Mediator, der ein Elektron pro Molekül
überträgt, 0,003 bis 0,08 mol Mediator je mol Farbstoff ein-
15 setzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man nicht den gesamten zu reduzierenden Farbstoff
vorlegt, sondern den Farbstoff portionsweise zugibt.
20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man als Alkali ein Gemisch mindestens zweier Alkali-
metallhydroxide einsetzt, in welchem der Anteil keines der
Alkalimetallhydroxide mehr als 70 mol-% beträgt.
25
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
net, daß man 1,2 bis 2 mol Alkali je mol Farbstoff einsetzt.
30
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeich-
net, daß man die Reduktion bei 10 bis 80°C vornimmt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeich-
net, daß man es zur Herstellung 15 bis 45 gew.-%iger Leuko-
indigolösungen anwendet.
35

40

Pa

Verfahren zur Herstellung von wäßrig-alkalischen Lösungen reduzierter indigoider Farbstoffe

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5 bis 60 gew.-%igen wäßrig-alkalischen Lösungen reduzierter indigoider Farbstoffe.

10

Indigoide Farbstoffe, vor allem Indigo selbst und seine Bromderivate wie Brillantindigo, stellen seit langer Zeit bekannte Küpenfarbstoffe dar, die zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial eingesetzt werden. So hat der unsubstituierte Indigo besondere Bedeutung für die Färbung von Baumwoll-Kettgarnen für Blue-Denim-Artikel.

Zum Färben muß der wasserunlösliche Farbstoff zunächst durch Reduktion (Verküpen) in die wasserlösliche faseraffine Leukoform überführt werden, die dann nach dem Aufziehen auf das zu färbende Material wieder zum wasserunlöslichen Küpenfarbstoff-Pigment oxidiert wird.

Bei den herkömmlichen Indigofärbeverfahren erfolgt die Reduktion des Indigos in einem dem Färbebad vorgelagerten Behälter in alkalischem Medium unter Verwendung von Natriumdithionit (Hydrosulfit) als Reduktionsmittel. Auf diese Weise werden üblicherweise 8 gew.-%ige Leukoindigolösungen hergestellt, und das Färbereiabwasser wird mit großen Mengen Sulfat und Sulfit belastet.

30

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde ein Färbeverfahren entwickelt, bei dem durch katalytische Hydrierung erzeugter Leukoindigo eingesetzt wird (WO-A-94/23114). Wie in der älteren deutschen Patentanmeldung 198 31 291.1 beschrieben, können basierend auf katalytischer Hydrierung unter Ergreifung bestimmter Verfahrensmaßnahmen auch Leukoindigolösungen mit einem Leukoindigogehalt von bis zu 55 Gew.-% hergestellt werden.

Außerdem ist aus den WO-A-90/15182, 95/07374 und 96/32445 die elektrochemische Reduktion von Indigo in Gegenwart großer Mengen eines Mediators (um 4,5 Gew.-% Eisen, bezogen auf die Indigomenge) in sehr verdünnter Lösung (bis 0,5 gew.-%ig) bekannt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, konzentriertere Lösungen von indigoiden Farbstoffen bereitzustellen, die vorteilhaft zum Färben eingesetzt werden können.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von 5 bis 60 gew.-%igen wäßrig-alkalischen Lösungen reduzierter indigoider Farbstoffe gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den indigoiden Farbstoff elektrochemisch in Gegenwart eines 5 Mediators reduziert.

Als Mediator eignen sich dabei alle für die elektrochemische Farbstoffreduktion bekannten Redoxsysteme.

- 10 Als Beispiele seien Mediatoren auf Basis von chinoiden Verbindungen wie Anthrachinonsulfonsäuren und Hydroxyanthrachinonen sowie Mediatoren auf Basis von Übergangsmetallkomplexsalzen genannt.

- 15 In der Gruppe der Übergangsmetallkomplexsalze kommt den Eisen(II/III)komplexsalzen besondere Bedeutung zu.

- Als Beispiele für besonders geeignete Komplexbildner seien neben Triethanolamin die in der DE-A-43 20 867 beschriebenen aliphatischen Hydroxyverbindungen genannt, die mindestens zwei koordinationsfähige Hydroxylgruppen enthalten und zusätzlich bis zu 20 zwei Aldehyd-, Keto- und/oder Carboxylgruppen aufweisen können, wobei sich von Zuckern ableitende Verbindungen von besonderem Interesse sind. Im einzelnen seien als bevorzugte Beispiele genannt:

- 25 - Di- und Polyalkohole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Pentaerythrit, 2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan, vor allem Zuckeralkohole wie Glycerin, Erythrit, Hexite wie Mannit, Dulcitol, Sorbit und Galactid;
- 30 - Di- und Polyhydroxyaldehyde wie Glycerinaldehyd, Triosereduktion, vor allem Zucker (Aldosen) wie Mannose, Galactose und Glucose;
- 35 - Di- und Polyhydroxyketone wie vor allem Zucker (Ketosen) wie Fructose;
- Di- und Polysaccharide wie Saccharose, Maltose, Lactose, Cellobiose und Melasse;
- 40 - Di- und Polyhydroxymonocarbonsäuren wie Glycerinsäure, vor allem von Zuckern abgeleitete Säuren wie Gluconsäure, Heptagluconsäure, Galactonsäure und Ascorbinsäure;

- Di- und Polyhydroxydicarbonsäuren wie Äpfelsäure, vor allem Zuckersäuren wie Glucarsäuren, Mannarsäuren und Galactarsäure.

5 Selbstverständlich können auch Mischungen der Komplexbildner eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind hierbei die von Zuckern abgeleiteten Monocarbonsäuren (insbesondere Gluconsäure und vor allem Gluco-
10 heptosäure) sowie deren Ester, Lactone und Salze.

Das Molverhältnis zwischen Komplexbildner und Eisenkation beträgt bei den Eisen(II/III)/Triethanol-Komplexen üblicherweise 15 : 1 bis 5 : 1 und bei den Komplexen mit den in den in der
15 DE-A-43 20 867 beschriebenen Komplexbildnern, insbesondere Heptagluconsäure, in der Regel 3 : 1 bis 0,5 : 1, insbesondere 1,5 : 1 bis 0,5 : 1.

Die Eisen(II/III)komplexsalze können durch Mischen von Eisen(II)-
20 oder -(III)salzen wie Eisensulfat, Eisenacetat oder bevorzugt Eisenchlorid, mit dem Komplexbildner oder einem seiner Salze in Gegenwart von Wasser hergestellt werden. Dabei können die Ausgangsverbindungen als Feststoff oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Verwendet man ein Eisen(III)salz, so wird das Eisen(III)
25 zu Beginn der Elektrolyse zum wirksamen Eisen(II)komplex reduziert.

Vorzugsweise kommt der Mediator beim erfindungsgemäßen Verfahren in Form einer alkalischen Lösung (etwa 5 bis 8 gew.-%ig) zum Ein-
30 satz.

Überraschenderweise reicht beim erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu den bereits beschriebenen Verfahren zur elektrochemischen Farbstoffreduktion eine deutlich geringere Menge an Me-
35 diator für die Reduktion des indigoiden Farbstoffs aus. So werden, bezogen auf eine Mediator, der ein Elektron pro Molekül überträgt, üblicherweise 0,003 bis 0,08 mol, bevorzugt 0,008 bis 0,05 mol, Mediator je mol Farbstoff eingesetzt.

40 Diese geringe Menge an Mediator beeinflusst die Löslichkeit des reduzierten Farbstoffs kaum. Der Mediator muß daher nicht aus der fertigen Leukofarbstofflösung entfernt werden.

Vorteilhaft legt man beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht die
45 Gesamtmenge des zu reduzierenden Farbstoffs, sondern nur einen Teil in der Elektrolysezelle vor und gibt den Rest während der Reduktion portionsweise (in Pulver- oder Teigform) zu. Man kann

4

jedoch auch erst nach Einschalten des Stroms mit der Farbstoffzugabe beginnen. Auf diese Weise können auch hochkonzentrierte Leukofarbstofflösungen (insbesondere > 20 gew.-%ige Leukoindigolösungen) problemlos hergestellt werden.

5

Aus Viskositätsgründen ist es dabei besonders günstig, wenn die Konzentration an unverküptem Farbstoff im Elektrolysebad 25 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-%, nicht übersteigt.

- 10 Werden Kathoden aus Kohle- oder Graphitfilz, die eine besonders hohe Stromausbeute ermöglichen, eingesetzt, so empfiehlt es sich, den Feststoffgehalt des Elektrolysebades weiter zu verringern und möglichst niedrig zu halten, um ein Zusetzen oder eine mechanische Schädigung des Elektrodenmaterials zu verhindern.

15

Der reduzierte Farbstoff ist in wäßrig-alkalischem Medium als Leukosalz löslich. Um den reduzierten Farbstoff auch in höherer Konzentration (in der Regel > 20 Gew.-%) stabil in Lösung zu halten, empfiehlt es sich, ihn in ein gemischtes Alkalimetallsalz zu

20 überführen.

Dementsprechend setzt man als Alkali vorzugsweise ein Gemisch mindestens zweier Alkalimetallhydroxide ein, in welchem der Anteil keines der Alkalimetallhydroxide mehr als 70 mol-% beträgt.

25

Bevorzugte Alkalimetallhydroxide sind dabei Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, die als Dreiergemisch oder in Form der jeweiligen Zweierkombinationen verwendet werden können, wobei Gemische von Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid besonders

30 bevorzugt sind.

Wird ein Gemisch zweier Alkalimetallhydroxide eingesetzt, so beträgt deren Molverhältnis bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, besonders bevorzugt 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, ganz besonders bevorzugt etwa 1 :

35 1.

Weiterhin ist es empfehlenswert, den Elektrolytüberschuß so gering wie möglich zu halten, um ein Aussalzen des gelösten Leukofarbstoffs zu verhindern.

40

Daher setzt man das Alkali, insbesondere das Alkalihydroxidgemisch, in der Regel in Mengen von 1,2 bis 2 mol, vorzugsweise 1,4 bis 1,8 mol, insbesondere um 1,5 mol, je mol Leukofarbstoff ein.

- 45 Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei 10 bis 80°C vorgenommen. Durch die Wahl höherer Temperaturen (>40°C) wird nicht nur die Reduktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Lös-

lichkeit des reduzierten Farbstoffs erhöht. So können bei Einsatz eines Alkalimetallhydroxidgemischs und Vermeidung eines Elektrolytüberschusses bei etwa 40 bis 60°C 50 bis 55 gew.-%ige und bei 60 bis 80°C 55 bis 60 gew.-%ige Leukoindigolösungen erhalten werden, die keine Neigung zur Auskristallisation zeigen.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die aus den WO-A-90/15182, 95/07374 und 96/32445 bekannten Elektrolysezellen verwendet.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung konzentrierter Leukosalzlösungen sämtlicher indigoider Farbstoffe, z.B. von Indigo selbst, Mono-, Di-, Tri- und Tetrabrom- und/oder -chlorindigo und Thioindigo und seinen Derivaten geeignet.

15

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung 15 bis 45 gew.-%iger, vor allem 20 bis 30 gew.-%iger Leukofarbstofflösungen eingesetzt, wobei die entsprechenden Leukoindigolösungen von besonderem Interesse sind.

20

Die erfindungsgemäß erhaltenen Leukofarbstofflösungen können in den Indigofärbeanlagen vorteilhaft für alle Färbeverfahren (z.B. Garnfärberei, Ausziehfärberei, Garment-Färberei) eingesetzt werden.

25

Beispiel

Zur Herstellung einer 20 gew.-%igen Lösung reduzierten Indigos wurde die in der WO-A-96/32445 beschriebene durch eine Nafion[®]

30 Membran geteilte Elektrolysezelle mit Anoden- und Kathodenkreislauf verwendet. Die Anode (200 mm x 100 mm x 3 mm, planare Fläche 2 dm²) bestand aus RA₄ 1,457 (Edelstahl). Die Kathode (identische Abmessungen) bestand aus einem Kohlefilz. Zur Messung des Kathodenpotentials mittels eines Voltmeters war eine Ag/AgCl-Referenzelektrode installiert. Die Messung des Potentials in Lösung erfolgte über eine Pt-Meßelektrode.

Aus den folgenden Komponenten wurde 1 l Mediatorlösung hergestellt:

40

53,6 g	(0,33 mol) Eisen(III)chlorid
89 g	(0,36 mol) Natriumheptagluconat
786 g	(786 ml) destilliertes Wasser
53 g	(35 ml) 50 gew.-%ige Natronlauge
45 73 g	(49 ml) 50 gew.-%ige Kalilauge

Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Eisen(III)chlorid und Natriumheptagluconat wurden in Wasser eingerührt. Bereits während des Lösens der Salze wurde soviel Lauge zugegeben, daß der pH-Wert der Lösung zwischen 3 und 5 gehalten wurde. Nach vollständiger Lösung wurde die restliche Lauge portionsweise zugegeben. Der pH-Wert der fertig angesetzten Lösung betrug 10,6.

Zur Durchführung der Reduktion wurden in den Kathoden- und Anodenraum der Elektrolysezelle jeweils

10

924 ml	destilliertes Wasser
50 ml	der Mediatorlösung
90 ml	50 gew.-%ige Natronlauge
126 ml	50 gew.-%ige Kalilauge

15

gegeben. In den Kathodenraum wurden außerdem über einen Zeitraum von 11 h und 40 min alle 10 min 4,3 g Indigopulver bei einem konstanten Elektrolysestrom von 6 A gegeben.

20 Nach Reduktion des Indigos zeigte das Voltmeter ein Potential von - 850 mV an.

Es wurden 1,5 kg einer 20 gew.-%igen wäßrigen Leukoindigolösung mit einer Dichte von 1,12 g/ml erhalten. Die Stromausbeute betrug

25 88 %.

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von wäßrig-alkalischen Lösungen reduzierter indigoider Farbstoffe

5 Zusammenfassung

Herstellung von 5 bis 60 gew.-%igen wäßrig-alkalischen Lösungen reduzierter indigoider Farbstoffe, indem man den indigoiden Farbstoff elektrochemisch in Gegenwart eines Mediators reduziert.

10

15

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)